

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-173799

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 20/18	D			
B 01 D 15/00	L			
C 01 B 39/14				
C 07 C 17/389				
19/08	Z A B	9546-4H		

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-29201

(22)出願日 平成7年(1995)2月17日

(31)優先権主張番号 特願平6-265077

(32)優先日 平6(1994)10月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 小川展弘

山口県徳山市遠石3丁目10-1

(72)発明者 阿川正彦

富山県富山市岩瀬古志町6番地

(72)発明者 続木建治

富山県下富居1-2-98

(54)【発明の名称】 乾燥剤、その製造方法及びその用途

(57)【要約】

【構成】金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトを含有する乾燥剤において、①温度25℃、湿度80%における飽和水分吸着量が0.5重量%以上、②温度60℃、湿度80%における飽和水分吸着量が、温度25℃、湿度80%における飽和水分吸着量を超える。③温度25℃、炭酸ガスの分圧250mmHgにおける飽和炭酸ガス吸着量0.1重量%以下④温度75℃、炭酸ガスの分圧400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.015重量%毎時以下、⑤成形密度1.4g/cm³以上、⑥耐圧強度5.0kg以上、摩耗率3.0%未満の特徴を有する乾燥剤およびその製造法、その乾燥剤を使用するジフルオロメタン(HFC32)冷媒、又は少なくともジフルオロメタン(HFC32)を含む混合冷媒を乾燥する方法。

【効果】本発明の乾燥剤は、従来のゼオライト吸着剤と比較して、水分吸着量が多く、炭酸ガスの吸着量が少なく、耐圧強度が大きく、さらに摩耗率が小さい。上記特徴から特にジフルオロメタン冷媒の乾燥剤として好適である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトを含有する乾燥剤において、以下の特徴を有する乾燥剤。

①温度25℃、湿度80%における飽和水分吸着量が0.5重量%以上

②温度60℃、湿度80%における飽和水分吸着量が、温度25℃、湿度80%における飽和水分吸着量を超える。

③温度25℃、炭酸ガスの分圧250mmHgにおける飽和炭酸ガス吸着量0.1重量%以下

④温度75℃、炭酸ガスの分圧400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.015重量%毎時以下

⑤成形密度1.4g/cm³以上

⑥耐圧強度5.0kg以上、摩耗率3.0%未満

【請求項2】金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライト、又は金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトと粘土の成型体を水分濃度5重量%以上の水蒸気雰囲気中、温度600℃以上750℃以下で加熱処理することを特徴とする請求項1に記載の乾燥剤の製造方法。

【請求項3】金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライト、又は金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトと粘土の成型体を、珪酸アルカリ溶液に含浸した後、水分濃度5重量%以上の水蒸気雰囲気中、温度600℃以上750℃以下で加熱処理することを特徴とする請求項1に記載の乾燥剤の製造方法。

【請求項4】ジフルオロメタン(HFC32)冷媒、又は少なくともジフルオロメタン(HFC32)を含む混合冷媒を、請求項1の乾燥剤を用いて乾燥する乾燥方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は代替フロン冷媒用の乾燥剤に関するものであり、特に代替フロン冷媒又はその一部としてジフルオロメタン(HFC32)を使用する冷凍装置の乾燥剤に関するものである。

【0002】代替フロンとは、オゾン層破壊による環境破壊が指摘されている塩素含有フロンに代る物質の総称であり、塩素を含まず、水素、弗素及び炭素だけからなる弗化炭素をいう。

【0003】具体的には、ジフルオロメタン(HFC32)、ペンタフルオロメタン(HFC125)、テトラフルオロエタン(HFC134, HFC134a)、トリフルオロエタン(HFC143, HFC143a)、ジフルオロエタン(HFC152a)、モノフルオロエタン(HFC161)等が挙げられる。

【0004】

【従来の技術】従来、冷凍装置の冷媒としては塩素系フロンが広く用いられてきた。

2

【0005】しかし近年、オゾン層破壊による地球温暖化の環境問題から、塩素系フロンの撤廃並びに代替冷媒への転換が進められている。塩素系フロンの代替冷媒としては、塩素を含まず、オゾン破壊係数が小さい弗化炭素が着目されており、例えばテトラフルオロエタン(HFC134a : C₂H₄F₂)が既に実用化されている。しかしテトラフルオロエタン(HFC134a)は冷凍能力に劣るため、最近になって、より冷凍能力の高いジフルオロメタン(HFC32 : CH₂F₂)が注目されている。

【0006】フロン冷媒を用いる冷凍装置には、冷凍装置内の冷媒及び冷凍機油を乾燥するため乾燥剤が用いられている。

【0007】従来、乾燥剤としてはシリカゲルや合成ゼオライトが用いられていた。

【0008】一方、代替フロン冷媒を用いる冷凍装置では、塩素を含まない水素弗化炭素類が親水性であるため、用いる冷凍機油にも従来とは異なる親水性のグリコール類又はエステル類が用いられる様になった。

【0009】これらの冷凍機油は冷凍装置外から侵入する水によって劣化し易く、また冷凍装置内の水分が冷凍装置の配管内で氷結し閉塞し、冷凍装置の機械的トラブルの原因となるため、冷凍装置における乾燥剤の重要性が増している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】新規な代替フロン冷媒であるジフルオロメタン(以下、HFC32と記述)は、従来のシリカゲル又は合成ゼオライト乾燥剤を用いた場合、分解してしまうという問題があった。これはHFC32の分子サイズが小さいため、従来のシリカゲル乾燥剤やゼオライト乾燥剤では、細孔内部にHFC32が吸着され、吸着されたHFC32分子が分解してしまうためと考えられた。

【0011】また冷凍装置は稼働中常に微振動するため、それに用いる乾燥剤としては微振動によって破壊、粉化しない、強度の高い乾燥剤が望まれていた。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明では、冷凍機中のHFC32を分解せずに、冷媒及び冷凍機油を乾燥できる乾燥剤として以下の特徴を有するものが優れていることを見出した。

【0013】①温度25℃、湿度80%における飽和水分吸着量が0.5重量%以上

②温度60℃、湿度80%における飽和水分吸着量が、温度25℃、湿度80%における飽和水分吸着量を超える。

③温度25℃、炭酸ガスの分圧250mmHgにおける飽和炭酸ガス吸着量0.1重量%以下

④温度75℃、炭酸ガスの分圧400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.015重量%毎時以下

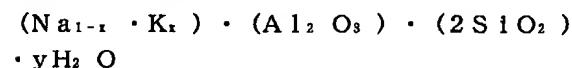
⑤成形密度1.4 g/cm³以上

⑥耐圧強度5.0 kg以上、摩耗率3.0%未満

またこの様な乾燥剤は、金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライト、又は金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトの成型体を水分濃度5重量%以上の水蒸気雰囲気中で、600℃以上で加熱処理することにより得られることを見いだした。

【0014】本発明の乾燥剤の主成分は水分吸着能を有するゼオライト、特に金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトである。

【0015】金属カチオンとしてNaとKを有するA型ゼオライトは一般式



(式中、xは0~1、yは約6までの数値である)で表される結晶性アルミニケイ酸塩である。

【0016】本発明のA型ゼオライトに含まれる金属イオンはNa、Kのみであり、少なくともNaとKの総和に対するKの割合が33%以上(上記式中xが0.33以上)であることが好ましい。

【0017】Kの割合は99%程度まで可能であるが、本発明の効果は33%以上で十分に達成される。

【0018】本発明の乾燥剤は、室温25℃、温度80%における飽和水分吸着量が0.5重量%以上である。何故ならば、水分吸着量が0.5重量%未満では乾燥剤としては性能が不十分であるからである。また、飽和水分吸着量の上限は、特に限定されないが、30重量%程度となる。何故ならば、上記化学式からも明らかな様に、K交換率33%の時の上限値が30重量%となるからである。

【0019】一方、本発明の乾燥剤は、温度が高くなると水分吸着量が増大する。

【0020】従来の乾燥剤では、温度が高くなると水分吸着量が減少した。例えば、東ソー(株)製商品名A3RGでは、温度25℃で湿度80%では、飽和水分吸着量は20%であるが、温度60℃で湿度80%では飽和水分吸着量は19%に低減する。

【0021】一方、本発明の乾燥剤は細孔径の制御により吸着した水分が脱着し難いため、温度60℃で湿度80%では飽和水分吸着量は、温度25℃で湿度80%の飽和水分吸着量を超える、その飽和水分吸着量の1.01倍~6.0倍となり、特に1.1倍~1.0倍となる。

【0022】以上の特性により、本発明の乾燥剤が使用される温度領域で極めて優れた乾燥性能を発揮できる。

【0023】温度25℃、湿度80%に於ける飽和水分吸着量の測定方法は、温度25℃、湿度80%の雰囲気、例えば過飽和の塩化アンモニウム水溶液の飽和蒸気圧を入れた真空デシケーター中に本発明の乾燥剤を入れ、減圧後1.6時間以上放置した後の重量をA、次に水分を吸着した該乾燥剤を900℃で完全脱水した後の重

量をBとし、計算式 $(A - B) \times 100 / B$ で算出される値で表される。

【0024】次に本発明の乾燥剤は、室温25℃における炭酸ガス分圧250mmHgの飽和炭酸ガス吸着量が0.1重量%以下でなくてはならず、特に0.06重量%以下であることが好ましい。また、下限は、特に限定されないが、0.001重量%程度が好ましい。その理由は、それ以下では水分も吸着しないために吸着剤として使用できないからである。

【0025】本発明における飽和炭酸ガス吸着量とは、これ以上炭酸ガスを吸着しない限界の吸着量であり、一般に8時間から16時間で飽和するが、本発明では吸着時間50時間における吸着飽和値をもって飽和炭酸ガス吸着量とした。

【0026】炭酸ガスはその分子構造からHFC32と類似あるいはそれより若干小さいサイズであると推定されるので、乾燥剤に対するHFC32分子の吸着、非吸着の目安として使用できる。

【0027】従来の3A型ゼオライトでは、室温25℃における炭酸ガス分圧250mmHgの飽和炭酸ガス吸着量は約2.5重量%である。

【0028】これまで、炭酸ガスの吸着量の少ないA型ゼオライトとしては特公昭48-3956にイオン交換A型ゼオライトが提案されている。

【0029】しかし、その実施例からも明らかな様に室温25℃における炭酸ガス分圧250mmHgの炭酸ガス吸着量は0.2重量%まであり、本発明の極めて小さい炭酸ガス吸着量はまだ達成されていない。また、これまで市販品として入手できる乾燥剤、例えばユニオン昭和製の商品名XH9、XH600でも、特公平4-183788に記述のある様に、室温25℃における炭酸ガス分圧250mmHgの炭酸ガス吸着量は0.2重量%まであり、本発明の性能を達成していない。

【0030】温度25℃、炭酸ガスの分圧250mmHgにおける飽和炭酸ガス吸着量の測定方法は、一定重量の乾燥剤に吸着するガスの容量(容量法)、又は重量(重量法)を測定する方法が知られている。その詳細な実験方法は物理化学実験(岩谷房 昭和43年発行)他に詳しく説明されている。

【0031】次に、本発明の乾燥剤は、温度75℃、炭酸ガス分圧400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.015重量%/時間以下でなくてはならない。

【0032】また、初期炭酸ガス吸着速度の下限は、特に限定されないが、0.001重量%/時間が好ましい。その理由は、それ以下では水分も吸着しないために吸着剤として使用できないからである。

【0033】ここでいう初期炭酸ガス吸着速度とは、温度75℃、炭酸ガス分圧400mmHgにおいて乾燥剤に炭酸ガスを吸着させた際の吸着初期20時間までの吸着速度をいい、20時間後の吸着量(重量%)を20時

間で除した値を表す。

【0034】冷凍装置の乾燥剤は実用においては室温25℃以上、特に50℃以上80℃以下で用いられるため、この様な温度領域における炭酸ガスの吸着速度が小さくなくてはならない。本発明の乾燥剤は、温度75℃、炭酸ガスの分圧400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.015重量%毎時以下であるため、実用の温度条件においてもHFC32の吸着が少なく、HFC32の分解が極めて少ない。

【0035】これまで入手可能な乾燥剤において、例えば東ソー株式会社製のA3RGは温度75℃の炭酸ガスの分圧400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度がいずれも0.02重量%毎時以上である。

【0036】温度75℃の炭酸ガスの分圧400mmHgにおける吸着時間20時間の炭酸ガス吸着量の測定方法は、前述の飽和炭酸ガス吸着量の測定方法と同様である。

【0037】さらに本発明の乾燥剤は、乾燥剤の割れ又は摩耗によって生じる微細粒子による冷凍装置の機械的トラブルを防止するため、耐圧強度5kg以上、摩耗率3%未満でなくてはならない。耐圧強度が5kg未満では、使用中又は充填時に乾燥剤が割れる可能性がある。

【0038】耐圧強度の上限については、高ければ高い方が好ましいが、ゼオライトの成形体では20~30kgが限界と思われる。また、摩耗率に関しては全く摩耗しないのが好ましい。

【0039】耐圧強度とは乾燥剤を一軸方向に負荷をかけていった時、割れる迄の重量で表され、測定装置としてはオートグラフ、木屋式硬度計が用いられる。

【0040】一方耐摩耗性は乾燥剤を容器中に充填し、一定時間振動させた後の摩耗重量減少率で表され、その一般的な測定方法としては、塗料シェーカー湿式アトリッショング法として特公昭51-44111に開示されている方法がある。

【0041】この塗料シェーカー湿式アトリッショング法とは150mlの円筒容器中に136mlの水和した乾燥剤、68mlのトリクロロエチレンを入れ、ペイントシェーカー（例えば米国製レッドデヴィルペイントコンディショナー）により30分振動させた後の減少重量率によって表される。

【0042】さらに本発明の水分吸着、乾燥剤強度ならびに耐摩耗率の向上を達成するために乾燥剤の成形体密度が1.4g/cm³以上でなくてはならない。

【0043】成形密度が1.4g/cm³以下では、衝撃に対する強度が不足し、耐圧強度及び耐摩耗強度の低下が起こる。

【0044】また、成形密度の上限は特に限定されないが、1.7g/cm³以下が好ましい。その理由は、それ以上になると、乾燥剤中の細孔が少くなり、水分吸着速度が遅くなるからである。

【0045】乾燥剤の成形密度は、大きいものであればノギスやキャリバーにより測定でき、小さいビーズでは成形体内部に入りにくい液体、例えば水銀等、を用いたアルキメデス法によって測定出来る。

【0046】水銀による成形体密度の測定は、一般的な水銀法細孔分布測定装置（ポロシメーター）に標準装備されている。

【0047】本発明の乾燥剤はゼオライト単身、又はゼオライトを成形したものいずれでも良いが、成型にはバインダーとして粘土を用いることが一般的である。

【0048】用いる粘土としてはカオリナイト粘土が例示でき、このカオリナイト粘土としては、カオリナイト鉱物、蛇紋石鉱物、チャモサイト、アメサイト、グリーナライト、クロンステタイト、加水ハロサイト、ハロサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、クリソタイル、アンチゴライト、ゼットリツカオリン、コーンウォールカオリン、ジョージアカオリン、香港カオリン、朝鮮カオリン、復州粘土、木櫛粘土、蛭目粘土、勢多カオリン、岩手カオリン、肘折カオリン、指宿カオリン、関白カオリン等、あるいはこれらから選択される2種以上の混合物を例示することができる。

【0049】また用いる粘土はカオリナイト粘土に限定されるものでない。

【0050】乾燥剤の形状も特に限定されず、円柱状、角柱状、球状等が例示できる。

【0051】またゼオライトと粘土の混練比率も特に限定はないが、ゼオライトに対する粘土の比率が1重量%から40重量%、特に20重量%から40重量%程度が一般的である。

【0052】次に本発明の乾燥剤の製法について説明する。

【0053】本発明の乾燥剤は、金属イオンとしてNa、Kを含むA型ゼオライト、又はその成形体を水蒸気雰囲気中で加熱し、A型ゼオライトの結晶構造を変形させ、その結果細孔径を収縮させることによって製造できる。

【0054】熱処理温度は600℃以上、800℃以下、特に650℃以上750℃以下が好ましい。600℃以下では、ゼオライトの細孔構造を収縮させるには不十分であり、一方800℃以上ではゼオライトの細孔が完全に閉塞してしまい、本発明の目的の乾燥剤が得られない。

【0055】水蒸気雰囲気の水蒸気濃度としては、熱処理雰囲気の空気中の水分量が5重量%から100重量%、特に10重量%から50重量%の範囲が好ましい。

【0056】熱処理雰囲気の水分濃度制御方法は特に限定されないが、例えば温度調節した水槽に大気を流通させ水分濃度を調整した後、該大気を乾燥剤の加熱域へ供給する方法等が例示できる。

【0057】ゼオライトの水蒸気中での熱処理は特公昭

48-3956でも提案されているが、該特許の方法では温度25℃における炭酸ガス分圧250mmHgの炭酸ガス吸着量は0.2重量%であり、本発明の0.1重量%以下は達成されない。なぜならば、特公昭48-3956の方法ではA型ゼオライトの内部に必須の金属カチオンとして二価カチオン、例えばCa等、を含むことを必要としている上に、熱処理温度600℃以上では結晶が破壊されるため、この様な温度領域が用いられないと明記されている。

【0058】本発明では、A型ゼオライト内の金属カチオンをNaとKのみに限定し、この組合わせに於いて温度600℃以上の水蒸気中熱処理で、結晶構造を破壊すること無く、結晶構造を変形させることにより、初めて本発明の目的とする範囲の微細な細孔径制御が可能となった。

【0059】その他、ゼオライトの水蒸気熱処理技術には特公昭46-5816や、特開昭54-122700等が例示されているが、いずれも処理するゼオライトの細孔が4オングストローム以上のA型ゼオライト、あるいは、15オングストローム迄のX型ゼオライトに関するものであり、本発明とは異なった技術である。

【0060】本発明の熱処理は、ゼオライトのみ、又はゼオライトを粘土で成形した後の成型物、いずれの段階で施しても構わない。

【0061】またこれらを珪酸アルカリ溶液に含浸させ、表面処理等を施した後の剤によってさらに高い効果が達成できる。

【0062】珪酸アルカリの種類は特に限定されていないが、例えば珪酸ナトリウム、珪酸カリウムが一般的である。また水溶液が一般的であり、その濃度として30%前後の物が市販されている。

【0063】ゼオライト、又はゼオライトと粘土の成形体を、濃度10%から30%程度の珪酸アルカリ水溶液に数時間から50時間、特に2時間から24時間含浸するとゼオライトの表面が化学的に安定化され、さらにゼオライトの細孔径も若干小さく加工されるために、本発明の細孔制御がさらに容易となる。

【0064】次に本発明の乾燥剤を用いた乾燥方法について説明する。

【0065】フロン冷媒を用いた冷凍装置は、フロンを圧縮液化するコンプレッサー及びコンデンサー、フロンを気化して冷却するエバポレーター、フロン濃度を高めフロンの気化を促進するヘッダー又はリキッドレーシバ、及びフロンを乾燥させるドライヤーから成るが、本発明の冷凍方法では本発明の乾燥剤をドライヤー内、又はリキッドレーシバ内部に設置して使用することができる。冷凍装置の概略を図1に示す。

【0066】用いる冷媒はHFC32、又はそれを含む混合冷媒である。HFC32と混合される冷媒は限定されないが、例えばHFC125、HFC134a、HF

C143a等が例示できる。

【0067】用いる冷凍装置の冷凍機油も特に限定されず、ポリアルキレングリコール類、エステル類、鉱油等が例示できる。また必要に応じてこれらの冷凍機油中に防錆剤、酸化防止剤等の添加物を含有することができる。

【0068】上述の様な冷凍装置における乾燥剤の使用の可否判断は、実際に乾燥剤を用いて1年以上の耐久テストをすることもあるが、一般的にはシールドチューブテストと呼ばれる加速テストで評価する。シールドチューブテストとは、35ml程度の耐圧密閉ガラス容器の中に、冷媒3~4g、乾燥剤1~3gを必須の封入物とし、必要に応じて冷凍機油3~5g、冷凍装置に用いる材質の金属片1~2gを併せて封入した後、所定の温度に加熱し2週間から30日放置した後、冷媒の分解を評価する方法である。

【0069】冷媒の分解は、乾燥剤中に残存する弗素濃度を測定する方法が用いられる。ゼオライト中に残存する弗素が少ない法が冷媒の分解性が低いと判断される。

【0070】本発明の乾燥剤のHFC32分解性に対する評価は、このシールドチューブテストで行った。

【0071】本発明の乾燥剤は、HFC32と分子サイズの近い炭酸ガスの吸着が少なく、かつ十分な水分吸着量を有するため、HFC32を冷媒として用いる冷凍装置の乾燥剤として用いた場合、HFC32の吸着分解が無く、長期に渡って冷媒の乾燥が可能である。

【0072】

【実施例】次に本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0073】実施例1

金属陽イオンとしてNaとKを1:1の割合で含むA型ゼオライト70重量%と国産のカオリン系粘土30重量%を混練し、整粒して直径2mmの球状成型体を得た。次にこの成型体をケイ酸カリウム水溶液に含浸、遠心分離で脱液した後乾燥した。その後、水分濃度が15重量%の大気の流通下、温度700℃、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。

【0074】得られた乾燥剤は温度25℃、250mmHgにおける炭酸ガスの吸着量が0.04重量%、温度75℃、400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.012重量%毎時、温度25℃湿度80%における飽和水分吸着量は17%、温度60℃湿度80%における飽和水分吸着量は18%、成形密度は1.51g/cm³、木屋式硬度計による耐圧強度は8.2kg、明細書記載の湿式アトリッショングによる摩耗率は0.1%であった。

【0075】得られた乾燥剤を用い、35mlの耐圧密閉ガラス容器の中に、HFC32を3g、乾燥剤1gを封入した後、65℃、30日放置するシールドチューブ

テストを実施した。テスト後の乾燥剤中のF濃度は950 ppmで、HFC32はほとんど分解していなかった。

【0076】実施例2

金属陽イオンとしてNaとKを1:1の割合で含むA型ゼオライト70重量%と国産のカオリイン系粘土30重量%を混練し、整粒して直径2mmの球状成型体を得た。次にこの成型体をケイ酸カリウム水溶液に含浸、遠心分離で脱液した後乾燥した。その後、水分濃度が30重量%の大気の流通下、温度700°C、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。

【0077】得られた乾燥剤は温度25°C、250mmHgにおける炭酸ガスの吸着量が0.04重量%、温度75°C、400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.0092重量%毎時、温度25°C温度80%における飽和水分吸着量は10%、温度60°C温度80%における飽和水分吸着量は15%、成形密度は1.49g/cm³、木屋式硬度計による耐圧強度は8.1kg、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は0.1%であった。

【0078】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。

【0079】テスト後の乾燥剤中のF濃度は500ppmで、HFC32はほとんど分解していなかった。

【0080】実施例3

金属陽イオンとしてNaとKを1:1の割合で含むA型ゼオライト70重量%と国産のカオリイン系粘土30重量%を混練し、整粒して直径2mmの球状成型体を得た。次にこの成型体をケイ酸カリウム水溶液に含浸、遠心分離で脱液した後乾燥した。その後、水分濃度が50重量%の大気の流通下、温度700°C、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。

【0081】得られた乾燥剤は温度25°C、250mmHgにおける炭酸ガスの吸着量が0.04重量%、温度75°C、400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.0062重量%毎時、温度25°C温度80%における飽和水分吸着量は1%、温度60°C温度80%における飽和水分吸着量は1.5%、成形密度は1.50g/cm³、木屋式硬度計による耐圧強度は8.2kg、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は0.1%であった。

【0082】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。

【0083】テスト後の乾燥剤中のF濃度は200ppmで、HFC32はほとんど分解していなかった。

【0084】実施例4

【0085】金属陽イオンとして、NaとKを1:1の割合で含むA型ゼオライト70重量%と国産のカオリイン系粘土30重量%を混練し、整粒して直径2mmの球状成型体を得た。次にこの成型体を乾燥し、水分濃度が1

5重量%の大気の流通下、温度700°C、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。得られた乾燥剤は温度25°C、250mmHgにおける炭酸ガスの吸着量が0.04重量%、温度75°C、400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.012重量%毎時、温度25°C、温度80%における飽和水分吸着量は17%、成形密度は1.51g/cm³、木屋式硬度計による耐圧強度は6.0kg、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は0.5%であった。

【0086】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。テスト後の乾燥剤中のF濃度は1050ppmで、HSC32はほとんど分解していなかった。

【0087】実施例5

【0088】金属陽イオンとして、NaとKを1:1の割合で含むA型ゼオライト70重量%と国産のカオリイン系粘土30重量%を混練し、整粒して直径2mmの球状成型体を得た。次にこの成型体を乾燥し、水分濃度が30重量%の大気の流通下、温度700°C、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。得られた乾燥剤は温度25°C、250mmHgにおける炭酸ガスの吸着量が0.04重量%、温度75°C、400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.0092重量%毎時、温度25°C、温度80%における飽和水分吸着量は10%、成形密度は1.49g/cm³、木屋式硬度計による耐圧強度は5.5kg、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は0.5%であった。

【0089】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。テスト後の乾燥剤中のF濃度は600ppmで、HSC32はほとんど分解していなかった。

【0090】比較例1

金属陽イオンとしてNaとKを1:1の割合で含むA型ゼオライト70重量%と国産のカオリイン系粘土30重量%を混練し、整粒して直径2mmの球状成型体を得た。その後、大気中650°C、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。

【0091】得られた乾燥剤は温度25°C、250mmHgにおける炭酸ガスの吸着量が2.0重量%で多くの炭酸ガスを吸着し、温度75°C、400mmHgにおける初期炭酸ガス吸着速度が0.04重量%/時間で、炭酸ガスの吸着速度が速かった。温度25°C温度80%における飽和水分吸着量は20%、温度60°C温度80%における飽和水分吸着量は18%、成形密度は1.35g/cm³、木屋式硬度計による耐圧強度は3.5kg、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は1.2%であった。

【0092】以上の事から、この乾燥剤は、発明の請求項1の構成の内、温度60°C、温度80%における飽和水分吸着量が、温度25°C、温度80%における飽和水

11

分吸着量を超え、 250 mmHg における炭酸ガスの吸着量が 0.1 重量\% 以下であり、 400 mmHg における初期炭酸ガス吸着速度が 0.015 重量\%/時間 以下、成形密度が 1.4 g/cm^3 以上及び耐圧強度 5.0 kg 以上であるという条件を満たしていない。

【0093】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。テスト後の乾燥剤中のF濃度は 1% で、多量のHFC32が分解した。

【0094】比較例2

HFC134a用として市販されている乾燥剤（東ソー株式会社製商品名A3RG）は 25°C 、 250 mmHg における炭酸ガスの吸着量が 1.8 重量\% 、 75°C 、 400 mmHg における初期炭酸ガス吸着速度が 0.048 重量\%/時間 、 25°C 温度 80% における飽和水分吸着量は 20% 、 60°C 温度 80% における飽和水分吸着量は 19% 、成形密度は 1.5 g/cm^3 、木屋式硬度計による耐圧強度は 8.0 kg 、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は 0.1% であり、本発明の請求項1の構成の内、温度 60°C 、湿度 80% における飽和水分吸着量が、温度 25°C 、湿度 80% における飽和水分吸着量を超えて、 250 mmHg における炭酸ガスの吸着量が 0.1 重量\% 以下であり、 400 mmHg における初期炭酸ガス吸着速度が 0.015 重量\%/時間 以下であるという条件を満たしていない。

【0095】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。テスト後の乾燥剤中のF濃度は 2% で、多量のHFC32が分解した。

【0096】比較例3

特公昭48-3956に実施例4の方法を追試し、温度 25°C 、 250 mmHg における炭酸ガスの吸着量が 0.2 重量\% 、温度 25°C 、湿度 80% の飽和水分吸着量 21.3% の乾燥剤を調製した。この様な乾燥剤は温度 75°C 、 400 mmHg における初期炭酸ガス吸着速度が 0.025 重量\%/時間 で、 60°C 湿度 80% における飽和水分吸着量は 20% 、成形密度は 1.5 g/cm^3 、木屋式硬度計による耐圧強度は 6.0 kg 、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は 1% であり、本発明の請求項1の構成の内、温度 60°C 、湿度 80%

12

0% における飽和水分吸着量が、温度 25°C 、湿度 80% における飽和水分吸着量を超えて、 250 mmHg における炭酸ガスの吸着量が 0.1 重量\% 以下であり、 400 mmHg における初期炭酸ガス吸着速度が 0.015 重量\%/時間 以下であるという条件を満たしていない。

【0097】得られた乾燥剤を用い、実施例1と同様のシールドチューブテストを実施した。テスト後の乾燥剤中のF濃度は 2% で、多量のHFC32が分解した。

【0098】比較例4

10 金属陽イオンとしてNaとKを $1:1$ の割合で含むA型ゼオライト 70 重量\% と国産のカオリーン系粘土 30 重量\% を混練し、整粒して直径 2 mm の球状成型体を得た。次にこの成型体をケイ酸カリウム水溶液に含浸、遠心分離で脱液した後乾燥した。その後、水分濃度が 1.5 重量\% の大気の流通下、温度 600°C 、5時間加熱処理し、乾燥剤を得た。

【0099】得られた乾燥剤は温度 25°C 、 250 mmHg における炭酸ガスの吸着量が 0.04 重量\% 、温度 75°C 、 400 mmHg における初期炭酸ガス吸着速度

20 が 0.012 重量\%/時 、温度 25°C 湿度 80% における飽和水分吸着量は 20% 、温度 65°C 湿度 80% における飽和水分吸着量は 19% 、成形密度は 1.30 g/cm^3 、木屋式硬度計による耐圧強度は 5.0 kg 、明細書記載の湿式アトリッショング法による摩耗率は 3.2% であった。

【0100】この湿式アトリッショング法によるテストにおいて、乾燥剤は著しく粉化しており、振動のある冷凍機に用いる乾燥剤としては摩耗強度が不十分であった。

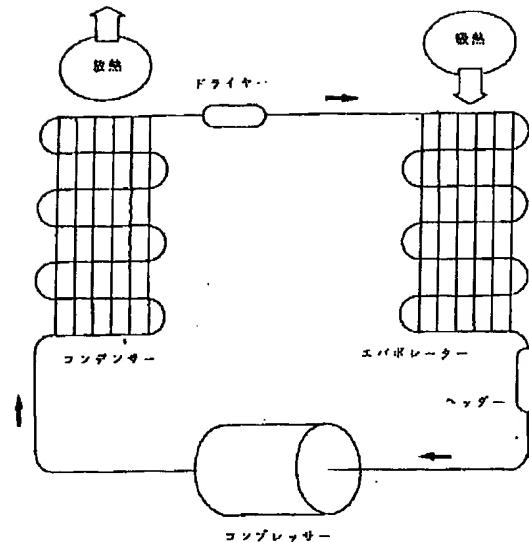
【0101】

30 【発明の効果】本発明の乾燥剤は、従来のゼオライト吸着剤と比較して、水分吸着量が多く、炭酸ガスの吸着量が少なく、耐圧強度が大きく、さらに摩耗率が小さい。上記特徴から特にジフルオロメタン冷媒の乾燥剤として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の吸着剤を使用する冷凍装置の一例を示す図である。

【図1】



フロントページの続き(51) Int. Cl. 6
C 09 K 5/04

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

LSA/ENGLISH ABSTRACTS FOR
DD 209 182 AND JP 8-173799

2/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010869189

WPI Acc No: 96-366140/199637

XRAM Acc No: C96-115411

Drying agent for coolant contg. difluoromethane - comprising A-type zeolite contg. sodium and potassium giving higher water adsorption and wear resistance

Patent Assignee: TOSOH CORP (TOYJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 8173799	A	19960709	JP 9529201	A	19950217	B01J-020/18	199637 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94265077 A 19941028

Patent Details:

Patent	Kind	Lan Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 8173799	A	8			

Abstract (Basic): JP 8173799 A

A drying agent comprising A-type zeolite contg. Na and K as metal cations, has the following features; (1) saturation water adsorption at 25 deg. C and humidity of 80% is 0.5 wt.% or more; (2) the saturation water adsorption at 60 deg. C and humidity of 80% is more than the saturation water adsorption at 25 deg. C and humidity of 80%; (3) saturation CO₂ gas adsorption at 25 deg. C and CO₂ gas partial pressure of 250 mmHg is 0.1 wt.% or less; (4) initial CO₂ gas adsorption rate at 75 deg. C and CO₂ gas partial pressure of 400 mmHg is 0.015 wt.%/p.h. or less than 3.0%.

USE - The drying agent is useful for drying difluoromethane coolant or a mixed coolant contg. difluoromethane.

ADVANTAGE - When compared with the conventional drying agent, the drying agent of the present invention has higher water adsorption, lower gas CO₂ adsorption, bigger pressure resistance and smaller wear rate.

Dwg.0/1

Title Terms: DRY; AGENT; COOLANT; CONTAIN; DI; FLUOROMETHANE; COMPRISE; TYPE; ZEOLITE; CONTAIN; SODIUM; POTASSIUM; HIGH; WATER; ADSORB; WEAR; RESISTANCE

Derwent Class: E16; G04; J04

International Patent Class (Main): B01J-020/18

International Patent Class (Additional): B01D-015/00; C01B-039/14;
C07C-017/389; C07C-019/08; C09K-005/04

File Segment: CPI